

На правах рукописи

Баширов Фэрид Ибрафилевич

**СПЕКТРОСКОПИЯ
ЗАТОРМОЖЕННЫХ ДВИЖЕНИЙ
МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре общей физики
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Жижин Герман Николаевич

доктор физико-математических наук,
профессор Ефремов Геннадий Федорович

доктор физико-математических наук,
Низамутдинов Назым Минсафович

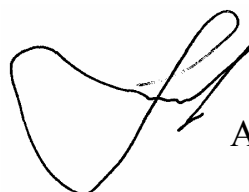
Ведущая организация: Казанский государственный энергетический
университет (КГЭУ), Казань.

Защита состоится 26 апреля 2006 г. в 14 час на заседании
диссертационного совета Д 212.166.01 Нижегородского государственного
университета по адресу: 603600, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета

Автореферат разослан 21 января 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



А.И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Одной из фундаментальных проблем физики, решение которой имеет значение для современной техники и технологии, является разработка теории, связывающей строение вещества с его свойствами. Изучение строения вещества неразрывно связано с исследованием строения и движения молекул и составляющих частиц: ядер, электронов, атомов, ионов и молекулярных фрагментов. Установление законов молекулярного движения позволяет получить сведения о том, как взаимодействия различной природы зависят друг от друга, например, магнитные и электрические взаимодействия ядер и электронов от механических и, наоборот; от внешних условий – температуры, давления, электрических и магнитных полей и т. д.; состава и количества примесей; структурных дефектов и пр. Знание этих законов, в конечном итоге, является стимулом выращивания новых кристаллов и синтеза новых веществ с заданными характеристиками.

В кристаллах атомы и молекулы упорядочены с определенной локально-точечной и периодической пространственной структурой. В молекулярных кристаллах узлы кристаллической решетки заняты молекулами, и потенциальная энергия межмолекулярной связи составляет порядка десяти килоджоулей на моль. В таких кристаллах возможна ориентационная подвижность молекул. Самопроизвольное ориентационное движение молекул в кристаллах, происходящее при не слишком низких температурах ($T \geq 40$ K), относится к классическим тепловым активационным процессам и называется заторможенным молекулярным вращением. В общем случае теплового движения молекул, происходящего путем вращения молекулы, как целой или ее частей, атомного обмена или конформационного превращения, оно называется заторможенным молекулярным движением (ЗМД).

Присутствие заторможенных молекулярных движений (ЗМД) отражается на общезначимых свойствах кристаллов [1, 2]. Молекулярные кристаллы, как правило, обладают низкой температурой плавления (до ≈ 500 K). В них чаще всего наблюдается несколько структурных модификаций. Благодаря относительной простоте структуры, молекулярные кристаллы являются удобными объектами для проверки физических теорий. Наиболее эффективными экспериментальными методами исследования ЗМД являются методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса, некогерентного рассеяния медленных нейтронов, диэлектрической и инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного и релеевского рассеяния света [3 - 9].

Решение проблемы ЗМД в кристаллах имеет как самостоятельное значение, так оно является важным и в прикладном плане. Понимание природы структурных фазовых превращений и процесса предплавления, установление точной геометрии, величины и распределения потенциала внутрикристаллического поля, определение молекулярных констант, таких как межатомные расстояния, внутренние градиенты электрического поля,

ориентации внутримолекулярных векторов, частотный спектр и энергетические барьеры движения молекул – вот, далеко не полный перечень полезной информации, получаемый как результат изучения заторможенных молекулярных движений в кристаллах.

Трудности, испытываемые динамическими теориями описания физики конденсированных сред, привели к развитию альтернативных методик изучения молекулярного движения. Они построены на определенных гипотетических моделях заторможенного молекулярного движения и математического моделирования. Вместе с тем, любая модель, являясь идеализацией какого-либо типа движения, нуждается в тщательной проверке ее соответствия реальному движению молекул. Такая проверка выполняется путем постановки экспериментов на природных и синтезированных объектах, а при отсутствии таковых, при помощи компьютерного моделирования. Единообразие описания экспериментальных фактов, полученных различными экспериментальными методиками, в сочетании с соответствием теоретических расчетов экспериментальным данным, является, на наш взгляд, главным критерием качества физической теории.

Следует подчеркнуть, что современная измерительная техника позволяет получать качественные молекулярные спектры в широком частотном и временном диапазоне. Общетеоретические подходы к описанию спектров разработаны с достаточной степенью надежности. Однако интерпретация значительного числа конкретных экспериментальных данных по спектроскопии конденсированных молекулярных сред, на наш взгляд, была недостаточно убедительной. Существовавшее разнообразие теорий ЗМД не способствовало прогрессу в практическом использовании обильной информации, содержащейся в молекулярных спектрах. Поэтому предметом данного исследования является получение аналитических выражений, позволяющих с единой точки зрения изучать влияние заторможенных молекулярных движений на физические явления и процессы, которые наблюдаются в молекулярных кристаллах и жидкостях, и, тем самым, расширить горизонты спектроскопических методов изучения физики конденсированных молекулярных систем.

Решающую роль в выборе темы настоящего исследования сыграл факт экспериментального обнаружения нами анизотропии ядерной магнитной спин-решеточной релаксации в твердом хлориде аммония [10], которая согласно законам общей кристаллофизики не должна была бы наблюдаться [11]. Температурная зависимость скоростей спин-решеточной релаксации протонов в монокристаллическом хлориде аммония не вписывалась в рамки теории релаксации, опиравшейся на существовавшие модели молекулярного движения, так как гамильтониан магнитного диполь-дипольного взаимодействия является тензором 2-го ранга, для которого согласно общим положениям кристаллофизики анизотропия не предсказывается в кристаллах кубической симметрии.

ЦЕЛЬ ДИССЕРТАЦИИ

Разработка теории локальных заторможенных движений малых молекул в кристаллах и ее приложений к описанию относительной интенсивности сигналов диэлектрической, оптической, ЯМР-релаксационной и нейтронной спектроскопии в молекулярных кристаллах и жидкостях.

НОВИЗНА, НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

1. Новизна исследования заключается в оригинальности решения проблем, существующих в спектроскопии заторможенных молекулярных движений, и в приоритетном применении общетеоретических положений в физике конденсированных молекулярных систем, а именно:
 - новой модели заторможенного молекулярного движения в кристаллах – модели расширенных угловых скачков;
 - новой классификации состояний заторможенного движения молекул – классификации по неприводимым представлениям точечных групп симметрии молекулярного движения, а не по положениям, как это принято в альтернативных моделях ЗМД;
 - способа учета влияния симметрии окружения на движение молекулы, заключающегося в использовании нового феноменологического параметра движения – динамического веса заторможенного состояния;
 - уравнения Колмогорова-Чепмена в конечных разностях для решения стохастической задачи о переориентационном движении молекул;
 - теории представлений точечных групп симметрии вращения для описания свойств симметрии ЗМД.
2. Материалы диссертации представляют интерес в научном плане для специалистов по кристаллофизике, кристаллографии, химической физике и физике конденсированного состояния. Они окажутся полезными для химиков, биологов, фармацевтов и медиков, изучающих свойства веществ и организмов на молекулярном уровне.
3. Практическая значимость работы определяется ее направленностью на улучшение теоретического описания формы спектральных линий в конденсированных молекулярных средах:
 - предложен единый подход к описанию случайного локального молекулярного движения в конденсированной фазе вещества и формы линии молекулярных спектров в кристаллах и жидкостях, получаемых различными экспериментальными методиками;
 - новые теоретические выражения представлены в аналитической форме, и приведены примеры их практического применения. Значения расчетных констант табулированы или даны методики их расчета;
 - повышена информативность спектроскопических методов изучения структуры и молекулярной подвижности в кристаллах и жидкостях.

4. Материалы диссертации могут быть использованы в учебных целях в качестве лекционных спецкурсов по физике конденсированных молекулярных сред, на спецпрактикуме по молекулярной спектроскопии конденсированных сред, а также в качестве отдельных разделов в общих лекционных курсах по кристаллофизике, физике диэлектриков, теории рассеяния, практическому применению теории групп и корреляционного анализа в физике.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Теоретические результаты

- Разработана стохастическая теория локального заторможенного движения малых молекул и многоатомных ионов в кристаллах. Она пригодна для описания случайного движения атомных групп, происходящего в виде их вращения, внутримолекулярного атомного обмена и изменения конформационного состояния. Теория основана на предложенной автором оригинальной физической модели – модели расширенных угловых скачков, в которой принято допущение, что физические преобразования молекул происходят посредством поворотов молекулярных векторов на конечные углы, а стационарные положения этих векторов имеют непрерывное периодическое распределение по углам. Набор допустимых углов поворотов образует точечную группу симметрии вращения. Модель отличается от других моделей более полным охватом микроскопических особенностей движения молекул.
- Впервые получены в общей и аналитической форме выражения автокорреляционных функций единичных сферических тензоров, симметризованные по 32 кристаллографическим точечным группам.
- Получены новые теоретические выражения, предназначенные для описания:
 - формы линии инфракрасного поглощения света,
 - формы линии комбинационного и релеевского рассеяния света,
 - частотного спектра комплексной диэлектрической проницаемости,
 - скоростей ядерной магнитной спин-решеточной релаксации и
 - спектров некогерентного рассеяния нейтронов в кристаллах с внутренними движениями атомных групп.
- Развита методика расчета относительной вероятности физических поворотов молекулярных векторов и определения позиционной симметрии молекул по результатам спектроскопических экспериментов в монокристаллах.
- Установлена логическая связь между симметрией заторможенных состояний молекулы и различными вкладами в некогерентное рассеяние нейтронов: упругому рассеянию ставится в соответствие движение ядерных векторов, обладающее симметрией тождественного

представления, а неупругое рассеяние происходит в случае, когда это движение имеет симметрию нетождественных представлений.

- Показано, что в присутствии заторможенного молекулярного движения в конденсированных средах интенсивность упругого рассеяния нейтронов не исчезает для больших векторов отдачи.
- Дано теоретическое обоснование экспериментально наблюдающимся фактам остаточной дисперсии на высоких частотах в диэлектрической релаксации и "замедления" скорости спин-решеточной релаксации протонов в симметричных молекулярных фрагментах.

2. Результаты экспериментальных приложений

- Новая теория ЗМД апробирована на примере количественного описания экспериментальных температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации протонов в моно- и поликристаллическом образце хлорида аммония NH_4Cl и ядер дейтерия в поликристалле ND_4Cl . Получены количественные данные о микроскопических деталях движения и позиционной симметрии катионов аммония в NH_4Cl . Установлено, что в упорядоченной фазе вещества имеет место тетрагональное искажение тетраэдрической позиции катионов аммония.
- Предложено количественное описание экспериментальных данных по релаксации протонов метильных и аминных фрагментов (CH_3 - и NH_3 - атомных групп) в 63 молекулярных и ионных поликристаллах, не получивших ранее адекватной интерпретации.
- Дано теоретическое обоснование экспериментальному факту равенства времен корреляции ЗМД малых молекул жидкости вне зависимости от того, получены ли они посредством измерений при помощи физических величин – тензоров 1-го или 2-го ранга.
- Показано на примерах конкретных экспериментальных поляризованных спектров КРС, что новые теоретические выражения формы линии в молекулярной спектроскопии находятся в согласии с сайт-симметричным подходом к анализу молекулярных спектров, и они могут быть использованы для описания угловой зависимости внутренних мод колебательных полос в ионно-молекулярных и молекулярных кристаллах.
- Развита методика получения количественной информации о симметрии позиции ядер в молекулярных поликристаллах на примере расчета относительной интенсивности упругого некогерентного рассеяния нейтронов в порошке гидросульфата рубидия RbHS .

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Физическая концепция проблемы ЗМД

- Классификация заторможенных состояний молекул по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп симметрии вращения. Внедрение в практику описания случайного молекулярного

движения нового феноменологического параметра – динамического веса заторможенного состояния.

- Модель заторможенного движения малых молекул в кристаллах – модель расширенных угловых скачков, основанная на гипотезе о том, что локальное тепловое движение молекул осуществляется посредством случайных классических поворотов молекулярных векторов на конечные углы с сохранением симметрии заторможенных состояний между стационарными ориентационными положениями, плотность вероятности которых задается непрерывной периодической функцией распределения.

2. Математическое обеспечение физической модели ЗМД

- Приоритетное применение теории представлений конечных точечных групп вращения для учета свойств симметрии в случайном классическом молекулярном движении.
- Приоритетное применение уравнения Колмогорова-Чепмена в конечных разностях для решения стохастической задачи молекулярной физики.

3. Аналитическая форма теоретических результатов

- Общий и явный вид угловых автокорреляционных функций единичных сферических тензоров, симметризованных по кристаллографическим точечным группам вращения.
- Спектральное распределение относительной интенсивности инфракрасного поглощения света, релеевского и комбинационного рассеяния света, упругого и квазиупругого некогерентного рассеяния нейтронов, комплексной диэлектрической проницаемости и скорости ядерной магнитной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат.

4. Экспериментальная поддержка теоретических положений

- Экспериментальное обнаружение и количественное обоснование анизотропии скоростей протонной спин-решеточной релаксации в кубическом монокристалле хлорида аммония. Определение позиционной симметрии и расчет параметров заторможенного вращения катионов аммония.
- Новая количественная интерпретация экспериментальных данных по ЯМР-релаксации в дипольных трехспиновых системах в 63-х поликристаллических твердых телах.
- Теоретическое обоснование экспериментального факта равенства времен корреляции физических величин, являющихся тензорами 1-го и 2-го ранга, для локальных форм заторможенного движения малых молекул в жидкостях.
- Использование новых теоретических выражений для интерпретации угловой зависимости интенсивности внутренних мод колебательных

линий комбинационного рассеяния света в монокристаллах NaNO_3 , LiNO_3 и ZrSiO_4 .

- Новая интерпретация экспериментальных данных по измерениям интенсивности упругого некогерентного рассеяния нейтронов в порошке гидросульфата рубидия RbHS .

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований находятся в согласии с общезначимыми критериями, такими как принцип Неймана [11], принципами геометрической и динамической инвариантности [11 – 15], данными из смежных областей физики конденсированного состояния [2, 4, 7, 9] и модельными экспериментами [6, 8, 10, 16 – 19]. В предельных случаях теоретические выводы совпадают с известными решениями и дополняют их [1 – 28]. Эффективность новых соотношений подтверждена примерами обсуждения известных экспериментальных данных, получивших и не получивших ранее адекватной интерпретации. В связи с практической направленностью работы на повышение точности количественного описания экспериментальных данных по спектроскопии кристаллов с внутренними движениями координированных групп атомов фактический материал, вошедший в диссертацию, изложен в виде методического руководства. Расчетные данные приведены в удобном для их применения виде и табулированы.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Материалы диссертации содержатся в 54 публикациях, среди которых 28 статей опубликованы в реферируемых центральных и международных научных журналах. Список публикаций помещен в конце автореферата, статьи [22, 40, 46] – обзорные. Материалы диссертации докладывались на Всероссийских и международных научных мероприятиях:

1. Международный Конгресс АМПЕР (Казань – 1994, Berlin – 1998).
2. Международная конференция: Геометризация физики (Казань – 1995, 1997, 2001).
3. XV International Conference on Raman Spectroscopy (Pittsburgh, USA, ICORS-1996).
4. 7th Chianti Workshop on Magnetic Resonance: Nuclear and Electron Relaxation (San Miniato, Italy – 1997).
5. Specialized International Colloquium AMPERE (Vilnius, Lithuania – 1999),
6. International Seminar on Ferroelastic Physics (Казань – 1997, Воронеж – 2000).
7. Международная конференция: Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов (Казань – 1997).
8. Всероссийская конференция: Структура и динамика молекулярных систем (Йошкар-Ола – 1994, 1995, 1996, 2002, 2003).

9. International Symposium and Summer School in Saint Petersburg: Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter (Санкт-Петербург – 2004).
10. 7th International Conference on Quasi-Elastic Neutron Scattering (Arcachon, France, QENS-2004).
11. 3rd International Conference on Physics of Liquid Matter: modern problems (Kyiv, Ukraine, PLM MP-2005).

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Общий объем работы составляет 200 страниц и включает 75 рисунков, 23 таблицы и 213 наименований цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Глава 1. ПРОБЛЕМА ЗАТОРМОЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ И ЕЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ

Приводится критический анализ существующих физических моделей заторможенных локальных молекулярных движений в кристаллах и жидкостях и автокорреляционных функций молекулярных переменных. Дается обоснование новой модели ЗМД и решение на ее основе стохастической задачи.

1.1. Физические модели заторможенных молекулярных движений.

Теоретические аспекты явления заторможенного молекулярного движения и его влияния на спектральные параметры конденсированных сред сводятся к вычислению зависящих от времени функций автокорреляции случайных молекулярных физических величин (АКФ) и их фурье-образа – функций спектральной плотности (ФСП). Методика и результаты вычислений АКФ – ФСП определяются моделью случайного молекулярного движения [3, 5, 8, 10, 20 – 26].

По признаку непрерывности или дискретности стационарной ориентации молекулярных векторов распространенными физическими моделями локального заторможенного движения молекул в конденсированных средах являются модель вращательной диффузии (МВД) [3, 5, 20, 21] и модель фиксированных угловых скачков (МФУС) [1, 23 - 25]. Согласно модели МВД поворот молекулярного вектора на некоторый конечный угол происходит посредством совершения молекулой бесконечно большого числа поворотов на бесконечно малые углы или посредством мгновенного скачка. В рамках модели МВД стационарные угловые положения молекул имеют равномерное распределение. Модель МВД достаточно хорошо зарекомендовала себя при описании случайного

вращения больших молекул в жидкостях. Однако она не пригодна для описания движения молекул в кристаллах, так как в ней не заложены свойства кристаллографической точечной симметрии.

В рамках модели МФУС молекулярный вектор поворачивается за один акт движения сразу на конечный угол. Основной недостаток этой модели заключается в предположении, что набор стационарных угловых положений всех тождественных молекул является конечным, и ориентационные углы фиксированы в устойчивых положениях равновесия. Данная гипотеза входит в противоречие с фактом тепловой, классической природы ЗМД. В промежутке времени между двумя последовательными актами движения под действием случайных во времени и по направлению взаимодействий с окружением и инерционности молекул мгновенная ориентация отдельных молекул не может быть ограничена дискретным набором значений. Физически оправданным, на наш взгляд, является тезис, согласно которому стационарная ориентация молекул имеет непрерывное распределение около устойчивой ориентации. Попытки создания такой модели, промежуточной между МВД и МФУС предпринимались в работах [22, 26]. Однако их результаты не дали ожидаемого эффекта в молекулярных кристаллах.

Точечно-групповые свойства симметрии в случайном молекулярном вращении в кристаллах были приняты во внимание впервые в явлении молекулярного туннелирования. Томита построил основы теории ЯМР-поглощения и релаксации для 4-х спиновой системы в присутствии квантовых молекулярных состояний [27]. Валиев, Эскин и Иванов [20 – 22] использовали математический аппарат теории представлений непрерывных групп вращения для учета геометрических свойств симметрии в классическом надбарьерном вращении молекул жидкости. Аппарат теории представлений точечных групп симметрии при решении задачи теплового (классического) вращения молекул в кристаллах впервые был применен нами в работе [10]. Точечные группы стали привлекаться также в рамках модели МФУС [23 – 25]. Результаты применения теоретико-группового подхода для описания теплового вращения молекул были обнадеживающими, так как они вывели физические теории на уровень, улучшающий соответствие математических выражений микроскопической природе ЗМД. Однако значительный ряд экспериментальных данных (например, по ЯМР-релаксации в молекулярных кристаллах) все же не получил удовлетворительной интерпретации. Кроме того, ни одна из прежних теорий ЗМД не могла претендовать на общность.

В диссертации предложена физическая модель ЗМД, в основе которой находятся идеи Френкеля [1] и Дебая [3] о том, что классическое вращательное тепловое движение малых молекул в твердых телах происходит посредством их скачкообразных поворотов с преодолением потенциального барьера, причем молекулам приходится предварительно совершать большое число попыток, чтобы перескочить через барьер. В развитие данного тезиса мы допускаем, что в промежутках времени между двумя последовательными скачками ориентация молекулы может быть

любой в пределах потенциальной ямы. Как и в модели МФУС, мы полагаем, что молекулы и, следовательно, молекулярные векторы в кристалле поворачиваются на конечные углы, число которых равно порядку кристаллографической точечной группы симметрии. Из групповой принадлежности допустимых углов поворотов следует, что отдельно взятые молекулярные векторы занимают в процессе движения фиксированные стационарные ориентационные положения. Однако вероятность вектору иметь ту или иную начальную ориентацию зависит от значения этой ориентации и определяется потенциалом взаимодействия молекулы с окружением. Благодаря точечной симметрии локальной позиции молекулы предполагается, что локальный потенциал обладает такими же свойствами симметрии. Поэтому вероятность некоторой физической величине – тензору определенного ранга иметь в качестве аргумента определенное значение угловой координаты равна квадрату модуля базисной функции группы точечной симметрии движения.

Из общей кристаллофизики известно, что симметрия молекулы может не совпадать с симметрией ее позиции в кристалле. Кроме того, при понижении температуры деформируется элементарная ячейка кристалла, и ее локальная симметрия понижается. В свою очередь, искажение симметрии позиции влияет на характеристики молекулярного движения и приводит к изменению трансформационных свойств молекулярных переменных. Тем не менее, можно предположить, что в состоянии с искаженной симметрией вещества элементы симметрии движения, которыми молекула обладала в состоянии с идеальной симметрией, в значительной степени сохраняются.

В изолированных от внешнего воздействия жидкостях и твердых телах обычно оправдывается адиабатическое приближение, и большая часть молекул находится в основном электронном, колебательном и вращательном состояниях. Для молекулы, имеющей несколько конфигурационных положений равновесия с бесконечно высокими энергетическими барьерами движения, вероятность покинуть пределы потенциальной ямы классическим способом равна нулю, и основное состояние молекулы оказывается вырожденным. Кратность вырождения равна числу равновесных молекулярных конфигураций. При теоретико-групповом подходе кратность вырождения совпадает с порядком σ абстрактной (геометрической) точечной группы симметрии вероятного движения молекулы G . При конечных барьерах движения это вырождение снимается частично, если среди различных молекулярных конфигураций имеются эквивалентные конфигурации, или полностью, если все они – неэквивалентные. Величина расщепления зависит от высоты потенциального барьера и инерционных свойств молекулы. Поскольку повороты молекулярных векторов при классической форме движения описываются операторами, не приводящими к смешиванию состояний с различной симметрией, то они (состояния молекулы) являются инвариантами движения [12, 15].

Использование теоретико-группового метода позволяет каждому неприводимому представлению (НП) Γ_α ранга ν группы симметрии G классического заторможенного молекулярного движения ввести в соответствие симметризованное заторможенное состояние молекулы $\langle \alpha, \nu |$. В результате пренебрежения эффектом ядерного спинового изомеризма при не слишком низких температурах ($T \geq 40$ К), симметрия ядерных спиновых состояний и, следовательно, ядерный статистический вес не учитываются при классической форме движения [27]. Тогда, исходя только из геометрии, вес заторможенного состояния $\langle \alpha, \nu |$ кратен размерности μ_α неприводимого представления Γ_α .

Следовательно, нормированный вес $q_\alpha^{(\nu)}$ состояния $\langle \alpha, \nu |$, обусловленного идеальной геометрией пространства определится как:

$$q_\alpha^{(\nu)} = \frac{\mu_\alpha}{(2\nu + 1)} = \frac{\chi_{\alpha E}}{(2\nu + 1)}, \quad (1.1.1)$$

где $\chi_{\alpha E}$ – характер тождественного элемента в представлении Γ_α .

В случае реальных кристаллов, очевидно, что отдельным актам движения молекулы также можно ввести в соответствие групповые элементы симметрии. Тем самым, геометрические повороты и отражения, свойственные абстрактной группе симметрии движения молекулы, присутствуют и в реальном ЗМД. Искажение позиционной симметрии в терминах теории групп может быть отождествлено с деформацией пространства представлений, которое может быть принято во внимание посредством придания весу $q_\alpha^{(\nu)}$ значения феноменологического параметра, характеризующего теперь вес НП Γ_α ранга ν точечной группы G с деформированными подпространствами представлений.

Указанные свойства симметрии ЗМД могут быть интерпретированы, как присутствие в молекулярном движении природного закона инвариантности, связанного с симметрией взаимодействия молекулы с ее окружением [13]. Это обстоятельство позволяет нам назвать веса неприводимых представлений $q_\alpha^{(\nu)}$ динамическими весами неприводимых представлений или весами заторможенных состояний. В предельном случае неискаженной геометрии динамический вес $q_\alpha^{(\nu)}$ равен статическому весу, определенному выражением (1.1.1). Вместе с тем, во всех случаях симметрии веса $q_\alpha^{(\nu)}$ должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_{\alpha} q_\alpha^{(\nu)} = 1. \quad (1.1.2)$$

1.2. Обоснование методики решения проблемы.

Расчет макроскопической классической автокорреляционной функции $K(t)$ случайной эргодической молекулярной физической величины $F(g) \equiv F(g(t))$ основан на применении следующего интегрирования:

$$K(t) = \oint\!\!\!\oint F(g_0) F^*(g) W(g_0, t, g) dg dg_0, \quad (1.2.1)$$

где $W(g_0, t, g)$ – усредненная по всем молекулам и их заторможенным состояниям совместная безусловная плотность распределения вероятности того, что некоторый молекулярный вектор, находившийся в начальный момент времени случайного стационарного процесса угловых поворотов в пределах телесного единичного угла около некоторой ориентации g_0 , в момент времени t окажется в пределах телесного единичного угла около ориентации g . Интегрирование ведется по конфигурационному пространству базисных функций группы симметрии движения, то есть по всему пространству определения начальной g_0 и конечной g ориентации молекулярного вектора \mathbf{b} . При помощи выражения (1.2.1), по существу, вычисляется среднее значение от произведения $F(g_0) F^*(g(t))$ для любого момента времени t .

Очевидно, что плотностью вероятности $W(g_0, 0, g)$, определенной в начальный момент отсчета $t = 0$ стационарного скачкообразного процесса молекулярной переориентации, задается среднее значение плотности вероятности начального распределения молекулярного вектора по заторможенным состояниям $\langle \alpha, \nu |$ и угловым положениям g и g_0 , которое должно удовлетворять условию нормировки:

$$\oint\!\!\!\oint W(g_0, 0, g) dg dg_0 = 1. \quad (1.2.2)$$

1.3. Решение проблемы заторможенных молекулярных движений

Стохастическая задача о заторможенном движении молекул в кристаллах решается в два этапа. Вначале она решается для одной молекулы, находящейся в состоянии $\langle \alpha, \nu |$. Затем это решение распространяется на все независимые молекулярные состояния с учетом парциальных вероятностей отдельных состояний $q_{\alpha}^{(\nu)}$. Основой решения проблемы является вероятностное уравнение Колмогорова-Чепмена в конечных разностях, зацепляющее в стационарном марковском процессе случайного движения

молекулы вероятности двух последовательных значений угловых координат g_j и g_k молекулярного вектора $\mathbf{b}(g)$ посредством соотношения:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N, g_k) = \sum_{j=1}^{\sigma} p(g_{jk}) P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N-1, g_j), \quad (1.3.1)$$

где $P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N, g_k)$ – безусловная вероятность того, что в состоянии $\langle \alpha, \nu |$ вектор \mathbf{b} имеет ориентацию g_k после N перескоков из начальной ориентации g_0 ; $p(g_{jk})$ – вероятность перехода из предшествующей ориентации g_j в ориентацию g_k за один поворот на конечный угол g_{jk} . Решение уравнения (1.3.1) ищется в виде разложения молекулярных переменных $P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N, g_k)$ и $P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N-1, g_k)$ в ряд по ортонормированному набору базисных функций $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ неприводимого представления Γ_{α} ранга ν (состояния $\langle \alpha, \nu |$) точечной группы симметрии вращения G при условии, что начальная вероятность $P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N=0, g_k)$ равна:

$$P_{\alpha}^{(\nu)}(g_0, N=0, g_k) = \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} \sum_{\beta} \left| \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g_k) \right|^2 \delta_{0k}, \quad (1.3.2)$$

где δ_{0k} – символ Кронекера, $\chi_{\alpha E}$ – характер тождественного элемента.

Общее решение стохастической задачи ЗМД в рамках модели расширенных угловых скачков – выражение для плотности вероятности $W(g_0, t, g)$, определенной выше, записывается в форме:

$$W(g_0, t, g) = \sum_{\alpha, \beta, \nu} \frac{2\nu+1}{4\pi\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} \Psi_{\alpha\beta}^{*(\nu)}(g_0) \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (1.3.3)$$

где τ_{α} – симметризованное время корреляции. Для расчета τ_{α} получено выражение:

$$\tau_{\alpha} = \tau \left(1 - \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i \chi_{\alpha i} p_i \right)^{-1}, \quad (1.3.4)$$

где τ – среднее время между двумя последовательными угловыми поворотами вектора \mathbf{b} , $\chi_{\alpha i}$ и p_i – характер и вероятность класса i .

Глава 2. УГЛОВЫЕ ФУНКЦИИ АВТОКОРРЕЛЯЦИИ, СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ТОЧЕЧНЫМ ГРУППАМ

2.1. Общий вид автокорреляционных функций

Получено общее выражение автокорреляционных функций единичных сферических тензоров, симметризованное по кристаллографическим точечным группам. Для монокристаллов оно записывается в виде:

$$K_m^{(\nu)}(\Omega, t) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{2\nu + 1}{4\pi\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} \left| \sum_n \psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)} D_{nm}^{(\nu)}(\Omega) \right|^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right) \quad (2.1.1)$$

и для поликристаллов как:

$$K_m^{(\nu)}(t) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha} q_{\alpha}^{(\nu)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (2.1.2)$$

В выражениях (2.1.1) и (2.1.2) ν – ранг тензора, $\psi_{\alpha\beta n}^{(\nu)}$ – коэффициенты разложения базисов $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(g)$ по единичным сферическим тензорам $Y_n^{(\nu)}(g)$, $D_{nm}^{(\nu)}(\Omega)$ – матрицы вращения Вигнера [12] и аргументом $\Omega \equiv (\varepsilon, \theta, \xi)$ обозначены установочные углы кристаллографической системы координат в лабораторной системе координат (ε, θ, ξ – углы Эйлера).

2.2. Явный вид АКФ 1-го ранга

Приводится расчет явного вида АКФ 1-го ранга для всех точечных групп чистого вращения. Ниже представлены эти результаты для групп октаэдра О, тетраэдра Т и осевого вращения C_n ($n = 3, 4, 6$). Для кубических групп октаэдра О и тетраэдра Т получен результат, не зависящий в монокристаллах от ориентации Ω .

$$K_m^{(1)}(t) = \frac{1}{4\pi} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad m = -1, 0, 1. \quad (2.2.1)$$

Следовательно, такое же выражение пригодно и для поликристаллов.

Расчетные выражения симметризованных времен корреляции $\tau_1(O)$ для группы О и $\tau_1(T)$ для группы Т – следующие:

$$\tau_1(O) \equiv \tau(\Gamma_4) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)/3 - p(C_4)/3 + p(C_4^2)/3]^{-1}, \quad (2.2.2)$$

$$\tau_1(T) \equiv \tau(\Gamma_4') = \tau [1 - p(E) + p(C_2)/3]^{-1}. \quad (2.2.3)$$

Согласно выражениям (2.2.1) – (2.2.3) АКФ 1-го ранга, симметризованные по группам куба, – экспоненциальные и по форме записи совпадают с АКФ 1-го ранга, полученными в рамках модели МВД линейных и сферических молекул.

АКФ 1-го ранга, симметризованные по точечным группам осевой симметрии C_n ($n = 3, 4, 6$), в монокристаллах равны:

$$K_0^{(1)}(q_1, \theta, t) = \frac{3}{8\pi} q_1 \sin^2 \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (2.2.4)$$

$$K_1^{(1)}(q_1, \theta, t) = K_{-1}^{(1)}(q_1, \theta, t) = \frac{3}{16\pi} q_1 (1 + \cos^2 \theta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (2.2.5)$$

где q_1 – динамический вес заторможенного состояния, симметризованного по двумерному представлению E , и τ_1 – его время корреляции. Для расчета времени корреляции τ_1 получены выражения:

$$\text{группа } C_3: \quad \tau_1(C_3) = \tau [1 - p(E) + p(C_3)/2]^{-1}. \quad (2.2.6)$$

$$\text{группа } C_4: \quad \tau_1(C_4) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)]^{-1}, \quad (2.2.7)$$

$$\text{группа } C_6: \quad \tau_1(C_6) = \tau [1 - p(E) + p(C_2)/2 - p(C_3)/2 + p(C_6)/2]^{-1}, \quad (2.2.8)$$

где $p(C_3) = p(C_3^1) + p(C_3^2)$ для группы C_3 .

Для поликристаллов выражения (2.2.4) и (2.2.5) упрощаются к виду:

$$K_m^{(1)}(q_1, t) = \frac{1}{4\pi} q_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad m = -1, 0, 1. \quad (2.2.9)$$

где τ_1 задается одним из выражений (2.2.6) – (2.2.8). Весовой параметр q_1 удовлетворяет условию нормировки: $q_1 + q_0 = 1$, где q_0 – вес тождественного представления. Следовательно, вес q_1 может принимать значения в интервале от 0 до 1. Для идеальной симметрии: $q_0 = 1/3$ и $q_1 = 2/3$.

Таким образом, АКФ, симметризованные по группам C_n , подобно АКФ, симметризованным по группам куба, являются экспоненциальными. Однако, в отличие от АКФ для кубических групп, благодаря присутствию тождественного представления, они обладают меньшей начальной амплитудой. Для монокристаллов они содержат ориентационную зависимость, выраженную посредством полярного угла θ ориентации главной оси симметрии кристаллографической системы координат (к.с.к.) в лабораторной системе координат (л.с.к.).

2.3. Автокорреляционные функции произвольного ранга

Явное выражение АКФ произвольного ранга, удобное в практических приложениях, приводится в виде:

$$K_m^{(\nu)}(q_\alpha^{(\nu)}, \varepsilon, \theta, t) = \frac{2\nu+1}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_{l=0}^{\nu} q_\alpha^{(\nu)} a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right). \quad (2.3.1)$$

Коэффициенты $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$ в разложении (2.3.1) являются функциями азимутального угла ориентации оси симметрии движения молекулы в лабораторной системе координат ε . Выражение для симметризованных времен корреляции записываются в виде:

$$\tau_\alpha = (1 - A_\alpha)^{-1} \tau, \quad (2.3.2)$$

где A_α – вероятное среднее однократное преобразование случайной молекулярной величины по неприводимому представлению Γ_α :

$$A_\alpha = \chi_{\alpha E}^{-1} \sum_i p_i \chi_{\alpha i}. \quad (2.3.3)$$

Для АКФ 1-го и 2-го ранга значения $a_{\alpha lm}^{(\nu)}(\varepsilon)$ и A_α табулированы.

Данная глава содержит обильный иллюстративный и табличный материал, облегчающий восприятие полученных теоретических соотношений. Показаны элементы симметрии кристаллографических точечных групп симметрии чистого вращения. Приведены таблицы характеров точечных групп чистого вращения и коэффициенты разложения базисных функций по единичным сферическим тензорам. Показаны трехмерные зависимости амплитудных значений АКФ 1-го и 2-го ранга от значений динамических весов $q_\alpha^{(\nu)}$, полярного θ и азимутального ε углов ориентации к.с.к. в л.с.к.. Примеры таких графиков показаны на рисунках 2.3.1 и 2.3.2.

2.4. Обсуждение

Наиболее важные особенности симметризованных АКФ из общего списка их описания следующие:

- Корреляционные функции единичных сферических тензоров, заданные выражениями (2.1.1) или (2.3.1) и (2.1.2), состоят из суммы экспоненциально убывающих слагаемых, количество которых совпадает с числом неэквивалентных неприводимых представлений группы симметрии ЗМД. АКФ, симметризованные по группам симметрии

движения, в которых тождественные представления отсутствуют, для больших времен наблюдения убывают до нуля. Если в группе симметрии движения содержатся тождественные представления, то для больших времен наблюдения АКФ может иметь остаточное значение, которое не равно нулю.

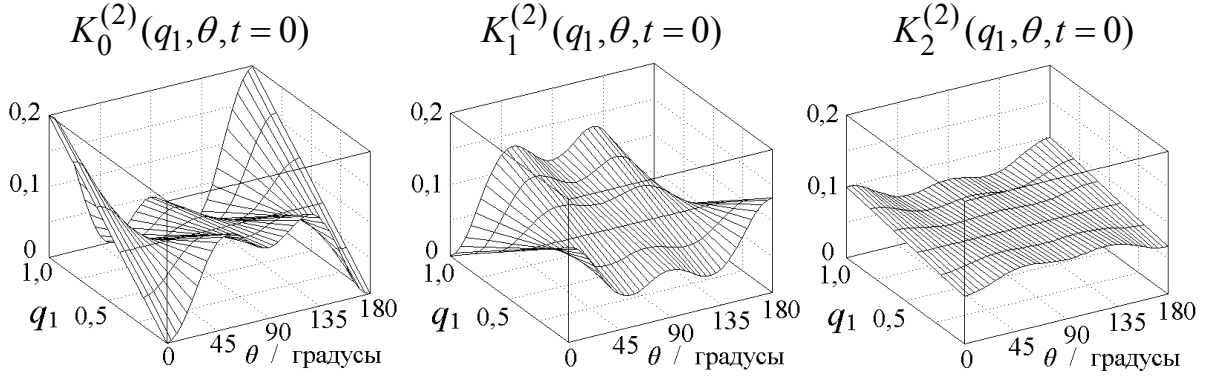


Рис. 2.3.1. Зависимость начальных амплитуд АКФ 2-го ранга, симметризованных по точечным группам кубической сингонии, от значения q_1 – динамического веса заторможенного состояния, преобразующегося по двумерному неприводимому представлению, и полярного угла θ – ориентации главной оси симметрии к.с.к. в л.с.к. для угла $\varepsilon = \pi/4$.

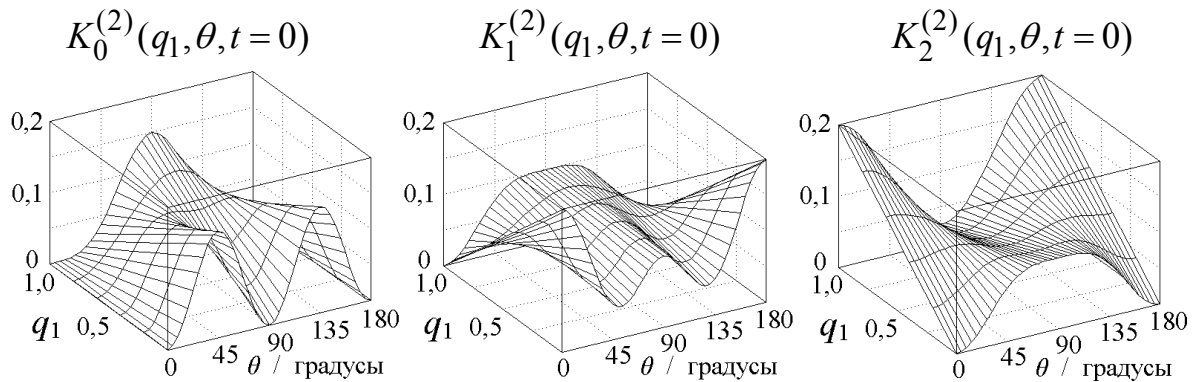


Рис. 2.3.2. Зависимость начальных амплитуд АКФ 2-го ранга, симметризованных по кристаллографическим точечным группам гексагональной и тригональной сингонии, от значения динамического веса q_1 – заторможенного состояния, преобразующегося по двумерному неприводимому представлению, и полярного угла θ – ориентации главной оси симметрии к.с.к. в л.с.к. для значения веса тождественного представления $q_0 = 0$.

- Симметрия движения и позиции учтена в АКФ при помощи микроскопических параметров движения, τ_α и $q_\alpha^{(v)}$, соответственно, симметризованных времен корреляции и динамических весов заторможенных состояний.
- Тождественные повороты присутствуют в развитой теории на равных правах с другими поворотами группы движения и неявно вносят свой вклад во временную зависимость АКФ.

- Модели движения МВД и МРУС объединяет описание стационарных состояний молекул непрерывными функциями распределения по углам. Поскольку ближайшее окружение малых молекул структурировано в жидкостях, то локальные ЗМД в жидкостях обладают такими же свойствами симметрии, как и в кристаллах. Следовательно, угловые функции корреляции, полученные для поликристаллов, могут применяться и для изучения ЗМД в жидкостях.

Глава 3. ФОРМА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

3.1. Частотный спектр диэлектрической проницаемости

Свойства диэлектриков на переменном токе рассматривают, пользуясь понятием комплексной диэлектрической проницаемости ε^* :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad (3.1.1)$$

где ε' и ε'' действительная и мнимая части ε^* . Диэлектрические свойства конденсированных веществ зависят от состава вещества, строения его молекул, агрегатного состояния, температуры и давления. Для кристаллов они зависят также от ориентации кристалла. Со времен Дебая для вычисления ε^* в одночастичном приближении успешно привлекаются зависящие от времени угловые автокорреляционные функции (АКФ) векторов постоянного электрического дипольного момента молекул.

Ниже приводятся результаты приложения симметризованных АКФ к расчету сигнала дисперсии и поглощения энергии переменного электрического поля для механизма ориентационной поляризации молекул в монокристаллах:

$$\eta'(\varepsilon, \theta, \omega) \equiv \frac{\varepsilon'(\varepsilon, \theta, \omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - 3 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^1 q_\alpha^{(1)} a_{\alpha l 0}^{(1)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_\alpha^2} \quad (3.1.2)$$

и

$$\eta''(\varepsilon, \theta, \omega) \equiv \frac{\varepsilon''(\varepsilon, \theta, \omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 3 \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^1 q_\alpha^{(1)} a_{\alpha l 0}^{(1)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \frac{\omega \omega_\alpha}{\omega^2 + \omega_\alpha^2}, \quad (3.1.3)$$

где ε_0 и ε_∞ – статическая проницаемость и проницаемость на частотах, значительно превышающих диапазон частот ЗМД, ω_α – корреляционная частота, связанная с симметризованным временем корреляции τ_α простым соотношением $\omega_\alpha = 1/\tau_\alpha$.

Для поликристаллов выражения (3.1.2) и (3.1.3) приобретают вид, по форме совпадающий с соответствующими выражениями, полученными для модели анизотропной вращательной диффузии дипольных молекул:

$$\eta'(\omega) = 1 - \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha}^{(1)} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_{\alpha}^2} \quad \text{и} \quad \eta''(\omega) = \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha}^{(1)} \frac{\omega \omega_{\alpha}}{\omega^2 + \omega_{\alpha}^2}. \quad (3.1.4)$$

3.2. Форма колебательных линий инфракрасных спектров

Нормированная спектральная плотность некогерентного поглощения или отражения света в инфракрасном диапазоне на частотах ω , близких к частоте колебания молекулы ω' , записывается в явном виде следующим образом для монокристаллов:

$$J_0^{(1)}(\varepsilon, \theta, \omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^1 q_{\alpha}^{(1)} a_{\alpha l 0}^{(1)}(\varepsilon) \cos^{2l}(\theta) \frac{\omega_{\alpha}}{(\omega - \omega')^2 + \omega_{\alpha}^2}. \quad (3.2.1)$$

В поликристаллах выражение (3.2.1) упрощается к виду:

$$J_0^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha}^{(1)} \frac{\omega_{\alpha}}{(\omega - \omega')^2 + \omega_{\alpha}^2}. \quad (3.2.2)$$

3.3. Форма колебательных линий релеевского и комбинационного рассеяния света

Функции спектральной плотности поляризованной $J_0^{(2)}(\Delta\omega)$ и деполаризованной компонент $J_1^{(2)}(\Delta\omega)$ релеевского и комбинационного рассеяния света в монокристаллах имеют вид:

$$J_m^{(2)}(\varepsilon, \theta, \Delta\omega) = \frac{5}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=0}^2 q_{\alpha}^{(2)} a_{\alpha l m}^{(2)}(\varepsilon) \cos^{2l} \theta \frac{\omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 + (\Delta\omega)^2}, \quad (3.3.1)$$

где $\Delta\omega$ – сдвиг частоты наблюдения от центра линии рассеянного света, и m принимает значения 0 или 1. В поликристаллах получено:

$$J_m^{(2)}(\Delta\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha}^{(2)} \frac{\omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 + (\Delta\omega)^2}. \quad (3.3.2)$$

3.4. Обсуждение и сравнение с экспериментом

Приводятся примеры спектров КРС в монокристаллах силиката циркония ZrSiO_4 , нитрата натрия NaNO_3 и нитрата лития LiNO_3 [6]. Подтверждается справедливость предложенных в диссертации теоретических предсказаний по интерпретации угловой зависимости интенсивности внутренних мод в спектрах рассеяния, например, рис. 3.4.1.

Дано теоретическое обоснование экспериментально наблюдаемого совпадения времен корреляции движения малых молекул в жидкостях, полученных различными спектроскопическими методами. Развитый метод описания инфракрасного поглощения, релеевского и комбинационного рассеяния света находится в согласии с литературными данными по измерениям ширины колебательных линий молекул воды H_2O и ацетонитрила CH_3CN .

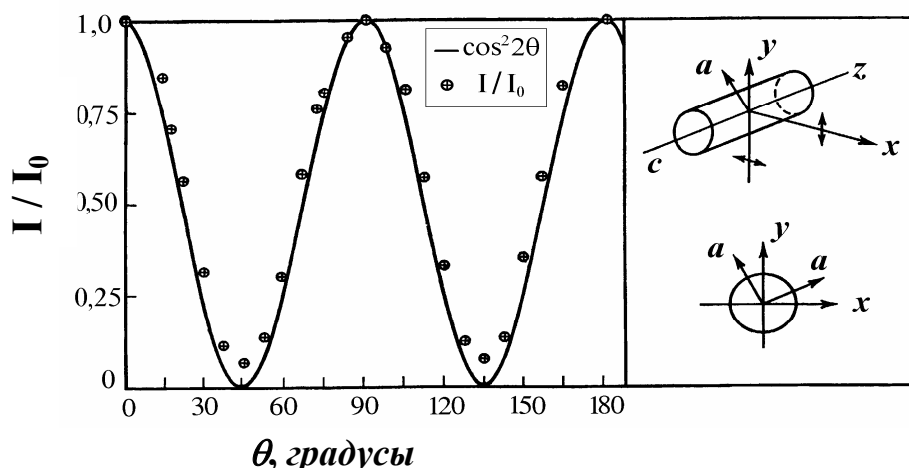


Рис. 3.4.1. Зависимость интенсивности поляризованной линии комбинационного рассеяния моды $\nu(\text{B}_{1g}) = 1008 \text{ см}^{-1}$ циркона ZrSiO_4 от угла θ между осью кристалла a и направлением возбуждения [6]. Поворот совершается вокруг оси c . Хорошо подтверждается предсказанная зависимость от $\cos^2 2\theta$ в тетрагональном базисе кристалла циркона или от $\sin^2 2\theta$ в кубическом базисе силикат-иона.

Графики теоретических частотных зависимостей диэлектрических проницаемостей (рис. 3.4.2) и диаграммы Коула-Коула в молекулярных поликристаллах совпадают с предсказаниями дебаевской теории диэлектрической релаксации в жидкостях и дополняют их. Графики, изображенные на рис. 3.4.2(e), построены для точечных групп осевой симметрии вращения молекул C_n ($n = 2, 3, 4, 6$), в которых одно из заторможенных состояний имеет симметрию тождественного представления, не приводящего к изменению дипольного момента и, следовательно, к убыли сигнала дисперсии и поглощению энергии электрического поля. Данный факт отражается на кривых дисперсии и поглощения, приведенных на рисунке 3.4.2(e), уменьшением интегральной интенсивности поглощения и наличием остаточной дисперсии на высоких частотах.

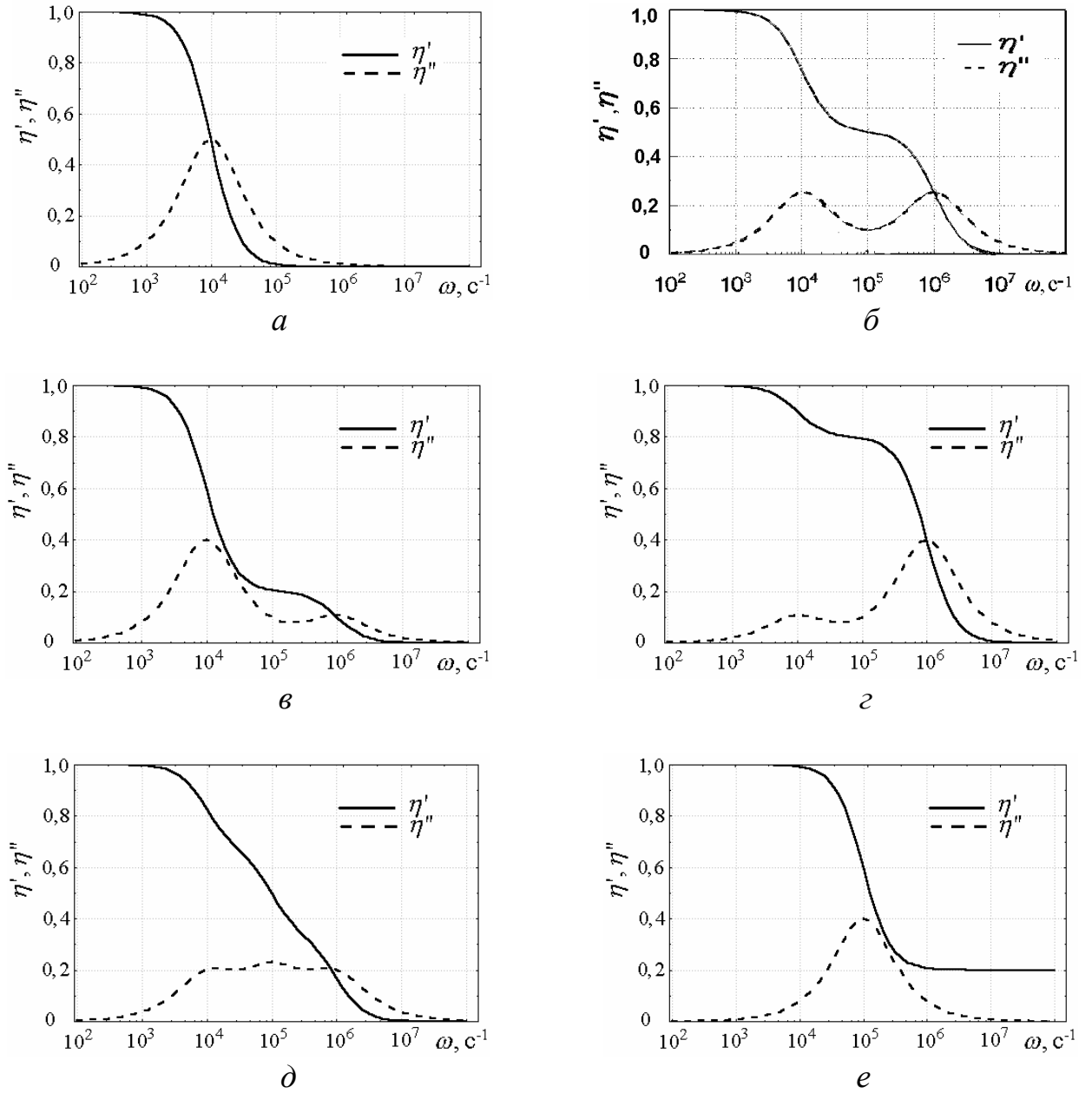


Рис. 3.4.2. Теоретические частотные зависимости диэлектрических характеристик

$$\eta'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad \text{и} \quad \eta''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad \text{для различных групп симметрии}$$

заторможенного молекулярного движения при релаксационном механизме поляризации в поликристаллах. Параметры графиков соответствуют:

- а) одной из кубических групп для $\omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$,
- б) группе D_n ($n = 3, 4, 6, q_1 = q_2 = 0,5, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- в) группе D_n ($n = 3, 4, 6, q_1 = 0,8, q_2 = 0,2, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- г) группе D_n ($n = 3, 4, 6, q_1 = 0,2, q_2 = 0,8, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- д) группе D_2 ($q_1 = q_2 = q_3 = 1/3, \omega_1 = 10^4 \text{ c}^{-1}, \omega_2 = 10^5 \text{ c}^{-1}$ и $\omega_3 = 10^6 \text{ c}^{-1}$),
- е) группе C_n ($n = 2, 3, 4, 6, q_0 = 0,2, q_1 = 0,8$ и $\omega_1 = 10^5 \text{ c}^{-1}$).

Глава 4. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.1. Общие положения

Одним из многочисленных экспериментальных применений ядерной магнитной релаксационной спектроскопии является использование ее как теста на движения молекул в конденсированных средах. Приводятся известные расчетные соотношения для времен спин-решеточной релаксации дипольных и квадрупольных ядер в л.с.к. и в.с.к. при диполь-дипольном механизме релаксации. Отмечается, что отдельные аспекты приложения теории ЯМР-релаксации для решения конкретных задач в молекулярных кристаллах не были удовлетворительными. Указывается на то, что они обусловлены не недостатками теории релаксации [5], а особенностями изучаемых физических явлений.

4.2. Экспериментальная техника. Образцы

Описываются основные характеристики лабораторной установки импульсного ЯМР и монокристаллического образца хлорида аммония, в котором была обнаружена анизотропия скоростей протонной спин-решеточной релаксации.

4.3. Релаксация в ядерных системах с кубической симметрией заторможенного движения молекул

Для скоростей магнитной внутримолекулярной спин-решеточной релаксации дипольных и квадрупольных ядер в л.с.к. и в.с.к. получены аналитические выражения, симметризованные по кристаллографическим точечным группам вращения, в общем виде. Получены также расчетные соотношения для скоростей ядерной магнитной спин-решеточной релаксации, протекающей по механизму модуляции диполь-дипольных взаимодействий случайным вращением молекул в кристаллах с кубической симметрией молекулярного движения. Для монокристаллов они являются функциями углов ориентации к.с.к. в л.с.к. При выбранном значении азимутального угла $\varepsilon = 45^\circ$ эти соотношения даны в виде функций одного полярного угла θ :

$$T_1^{-1} = \frac{5}{24\pi} A_I \left\{ 3q_1\tau_1 \left[\frac{1 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta}{1 + (\omega_0\tau_1)^2} + \frac{3 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta}{1 + (2\omega_0\tau_1)^2} \right] + 2q_2\tau_2 \left[\frac{1 - 2\cos^2\theta + 3\cos^4\theta}{1 + (\omega_0\tau_2)^2} + \frac{5 + 2\cos^2\theta - 3\cos^4\theta}{1 + (2\omega_0\tau_2)^2} \right] \right\} \quad (4.3.1)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{5}{96\pi} A_I \left\{ 3q_1\tau_1 \left[\frac{3(1-3\cos^2\theta)^2}{1+(2\omega_1\tau_1)^2} + \frac{10(1+2\cos^2\theta-3\cos^4\theta)}{1+(\omega_0\tau_1)^2} + \frac{3-2\cos^2\theta+3\cos^4\theta}{1+(2\omega_0\tau_1)^2} \right] + \right. \\ \left. 2q_2\tau_2 \left[\frac{9(1+2\cos^2\theta-3\cos^4\theta)}{1+(2\omega_1\tau_2)^2} + \frac{10(1-2\cos^2\theta+3\cos^4\theta)}{1+(\omega_0\tau_2)^2} + \frac{5+2\cos^2\theta-3\cos^4\theta}{1+(2\omega_0\tau_2)^2} \right] \right\}. \quad (4.3.2)$$

Для поликристаллов они соответственно равны:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \sum_{\alpha=1,2} q_\alpha \tau_\alpha \left\{ \left[1 + (\omega_0 \tau_\alpha)^2 \right]^{-1} + 4 \left[1 + (2\omega_0 \tau_\alpha)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (4.3.3)$$

и

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{2\pi} A_I \sum_{\alpha=1,2} q_\alpha \tau_\alpha \left\{ \frac{3}{2} \left[1 + (2\omega_1 \tau_\alpha)^2 \right]^{-1} + \frac{5}{2} \left[1 + (\omega_0 \tau_\alpha)^2 \right]^{-1} + \left[1 + (2\omega_0 \tau_\alpha)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (4.3.4)$$

Показано, что в рамках модели вращательной диффузии релаксация – всегда изотропная, а использование модели МФУС приводит к результатам, которые вступают в противоречие с экспериментальными данными.

Соотношения (4.3.1) – (4.3.4) применены для интерпретации релаксации протонов в монокристалле и поликристалле хлорида аммония, для которого коэффициент A_I принимает значение: $A_I = A_{1/2} = \frac{9\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 b^{-6}$. Установлено,

что в упорядоченной фазе NH_4Cl имеет место тетрагональное искажение тетраэдрической позиционной симметрии катионов аммония. На рис. 4.3.1 и 4.3.2 показаны трехмерные графики теоретической зависимости скоростей релаксации в в.с.к. (а) и л.с.к. (б) от полярного угла ориентации кристалла и динамического веса заторможенного состояния q_1 , соответствующего двумерному неприводимому представлению группы симметрии кубической сингонии: а) $T_{1\rho}^{-1}(q_1, \theta)$ и б) $T_1^{-1}(q_1, \theta)$. Они построены по формулам (4.3.1) и (4.3.2).

Вычислены значения динамических весов заторможенных состояний $q_E^{(2)}$ и $q_F^{(2)}$, соответствующих неприводимым представлениям группы симметрии движения катионов NH_4^+ в упорядоченной фазе NH_4Cl (группы тетраэдра Т). Для двумерного и трехмерного неприводимых представлений группы Т они соответственно равны: $q_E^{(2)} \equiv q_1 = 0,25$ и $q_F^{(2)} \equiv q_2 = 0,73$. Вычислены также вероятности однократных поворотов ионов аммония, относящихся к различным классам симметрии движения: $p(E) = 0,083$, $p(^1C_3) = 0,087$ и $p(^1C_2) = 0,073$.

4.4. ЯМР-релаксация в кристаллах, содержащих атомные группы осевой симметрии вращения CH_3 и NH_3

Обсуждаются экспериментальные результаты по релаксации протонов симметричных ядерных систем CH_3 и NH_3 , совершающих одноосные вращения в 63 молекулярных и ионных поликристаллах. При расчете температурных минимумов $T_{1\text{мин}}$ с применением теории ЯМР-релаксации, опирающейся на модели вращательной диффузии, не удавалось получить согласия с экспериментальными данными в большинстве образцов. Экспериментальные значения $T_{1\text{мин}}$ оказывались длиннее теоретически предсказанных значений.

Благодаря использованию модели МРУС практически во всех случаях удается получить корректную интерпретацию экспериментальных результатов. Согласие достигается благодаря учету всех неприводимых представлений 2-го ранга в группе движения ядерных систем, включая тождественное представление. Уместно напомнить, что гамильтониан магнитного диполь-дипольного взаимодействия является сферическим тензором второго ранга, который преобразуется на группе C_3 по трем неприводимым представлениям: одному тождественному и двум нетождественным двумерным эквивалентным представлениям. Для идеальной геометрической симметрии вес тождественного представления равен: $q_0 = 0,2$.

Расчеты проводились по формуле:

$$T_1^{-1} = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 b^{-6} q_1 \tau \left\{ \frac{1}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{4}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right\}. \quad (4.4.1)$$

Значения суммарного динамического веса заторможенного состояния, соответствующего двумерным неприводимым представлениям группы симметрии движения CH_3 и NH_3 ядерных систем, вычисленные по экспериментальным временам релаксации в минимумах кривых $T_1 = f(T, K)$, табулированы для всех 63 веществ. Они находятся в пределах: $0,6 \leq q_1 \leq 1$. Следовательно, для тождественного неприводимого представления его значение попадает в пределы: $0 \leq q_0 \leq 0,4$. Значение q_1 , усредненное по всем образцам, оказалось, равным 0,807, что более чем удовлетворительно, согласуется со статическим значением $q_1 = 0,8$. Это означает, что для подавляющего большинства образцов наряду с движением CH_3 и NH_3 ядерных систем с симметрией двумерного представления, дающего вклад в релаксацию, присутствует движение с симметрией тождественного представления, которое не дает этого вклада.

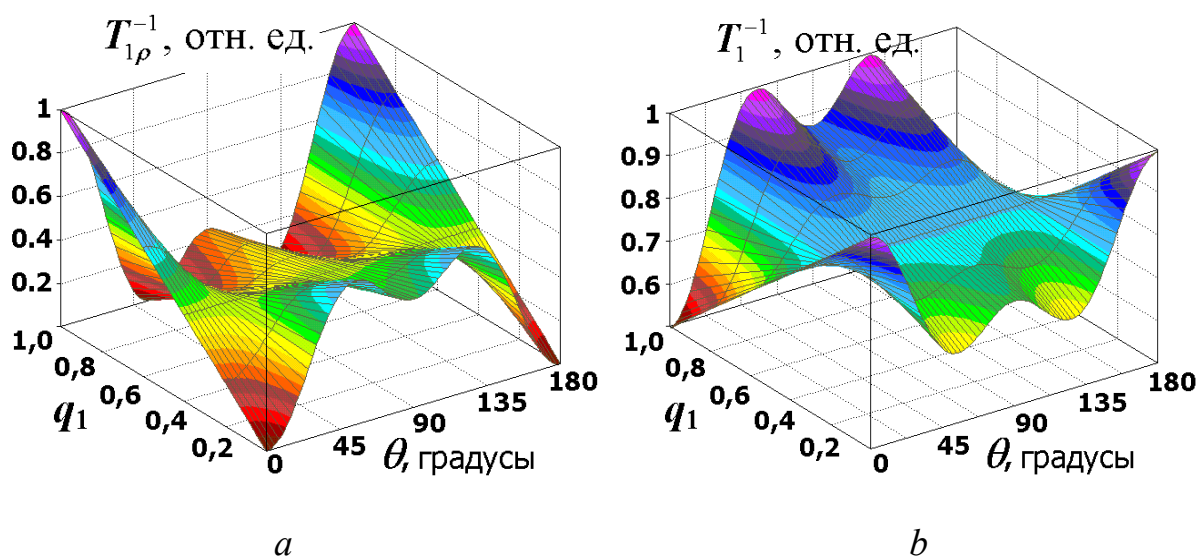


Рис. 4.3.1. Теоретические зависимости внутримолекулярных скоростей ядерной магнитной спин-решеточной релаксации от θ , ориентации главной оси кубического кристалла в постоянном магнитном поле, и q_1 , динамического веса заторможенного состояния, преобразующегося по двумерному неприводимому представлению кубической точечной группы симметрии, для $\varepsilon = \pi / 4$.

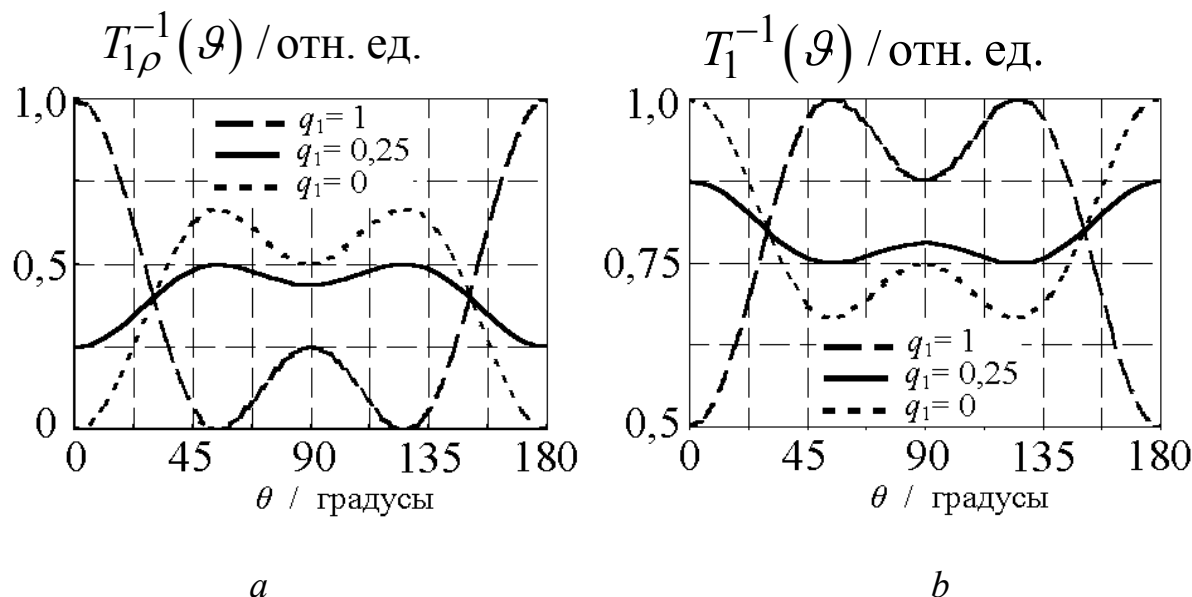


Рис. 4.3.2. Зависимость внутримолекулярной скорости ядерной магнитной спин-решеточной релаксации от θ , ориентации главной оси кубического кристалла в постоянном магнитном поле при $\varepsilon = \pi / 4$, для трех значений динамического веса двумерного неприводимого представления кубических точечных групп симметрии $q_1 = 0, 0,25$ и $1,0$: а) $T_{1\rho}^{-1}(\theta)$ и б) $T_1^{-1}(\theta)$. Значение $q_1 = 0,25$ вычислено по минимальному значению $T_{1\rho}^{\text{мин}}$ для ориентации $[1,0,0]$ в упорядоченной фазе NH_4Cl .

Глава 5. НЕКОГЕРЕНТНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

5.1. Основы теории некогерентного рассеяния нейтронов молекулами.

Достоинство метода рассеяния нейтронов как способа изучения динамических свойств конденсированного вещества обусловлено тем фактом, что нейтроны взаимодействуют непосредственно с атомными ядрами. Поэтому в спектре рассеяния нейтронов содержится полная информация о структуре вещества и движении ядер. Задача исследователя заключается в том, чтобы выделить различные вклады в спектре рассеяния. В этом плане удобными объектами являются молекулярные кристаллы, в которых трансляционные движения атомов практически отсутствуют и основным источником уширения спектра квазиупругого рассеяния нейтронов является заторможенное поворотное движение ядерных векторов.

Различные приложения теории некогерентного рассеяния нейтронов в конденсированных молекулярных средах достаточно полно представлены в литературе [например, 8]. Однако в них присутствуют общие трудности теорий интенсивности и формы спектральных линий в молекулярных кристаллах, обусловленные не недостатками теории рассеяния, а ограниченностью моделей ЗМД.

Общая теория некогерентного рассеяния нейтронов сводится к расчету функции некогерентного рассеяния нейтронов S_{inc} , как фурье-образа промежуточной функции рассеяния I_{inc} [8]:

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (5.1.1)$$

рассматриваемой как автокорреляционная функция (АКФ) нормированной нейтронной волновой функции $F(\mathbf{Q}, \mathbf{b}) = \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t)]$, где \mathbf{Q} – волновой вектор отдачи и $\mathbf{b}(t)$ – радиус-вектор рассеивающего ядра, определенный в текущий момент времени t . Для модели движения, в рамках которой вектор $\mathbf{b}(t)$ является непрерывной функцией углов, АКФ вычисляется путем интегрирования по начальной и конечной ориентации вектора \mathbf{b} :

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{8\pi^2} \iint \exp[-i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t)] \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{b}(0)] W(g, t; g_0, t_0) dg dg_0, \quad (5.1.2)$$

где $W(g, t; g_0, t_0)$ – условная плотность вероятности того, что молекулярный вектор \mathbf{b} направлен в пределах единичного телесного угла около направления g в момент времени t , если он был ориентирован в пределах единичного телесного угла около направления g_0 в начальный момент $t = 0$. Для учета

влияния колебаний молекулы и решетки на рассеяние, выражение (5.1.2) умножается дополнительно на фактор Дебая – Уоллера [8].

5.2. Функция некогерентного рассеяния нейтронов

Принимая во внимание результат решения стохастической задачи (1.4.3), получено общее выражение для промежуточной функции рассеяния I_{inc} в монокристаллах в виде:

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = 2 \sum_{\alpha\beta\nu} \frac{2\nu+1}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(A') \right|^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right), \quad (5.2.1)$$

где $j_{\nu}(Qb)$ – сферические функции Бесселя 1-го рода порядка ν . Функции $\Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(A')$ являются базисными функциями точечной группы симметрии движения ядерного вектора \mathbf{b} . Аргументом этих функций A' определяется ориентация вектора отдачи \mathbf{Q} в системе координат, в которой задана группа симметрии ЗМД (кристаллографической системе координат). Функция некогерентного рассеяния нейтронов (ФНРН), как обычно, представлена в виде суммы двух вкладов в рассеяние:

$$S_{\text{inc}} = S_{\text{inc}}(\text{elast}) + S_{\text{inc}}(\text{q-elast}), \quad (5.2.2)$$

один из которых $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ называется функцией упругого рассеяния. Это вклад, не зависящий от передачи энергии молекулярной системе. Другой вклад $S_{\text{inc}}(\text{q-elast})$ называется функцией квазиупругого рассеяния. При помощи функции квазиупругого рассеяния описывается спектральное распределение интенсивности обмена энергией между нейтронным потоком и молекулами для различных векторов отдачи.

Для монокристаллов функции $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ и $S_{\text{inc}}(\text{q-elast})$ имеют вид:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = 2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\alpha=0} (2\nu+1) q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \Psi_{\alpha}^{(\nu)}(A') \right|^2 \delta(\omega) \quad (5.2.3)$$

и

$$S_{\text{inc}}(\text{q-elast}) = \frac{2}{\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\alpha \neq 0} \sum_{\beta} \frac{(2\nu+1)}{\chi_{\alpha E}} q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \left| \Psi_{\alpha\beta}^{(\nu)}(A') \right|^2 \frac{\tau_{\alpha}}{1 + \omega^2 \tau_{\alpha}^2}, \quad (5.2.4)$$

где индекс $\alpha = 0$ означает принадлежность характеризуемой величины к тождественному неприводимому представлению группы симметрии движения. В порошках, соответственно, получено:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\alpha=0} (2\nu+1) q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \delta(\omega), \quad (5.2.5)$$

и

$$S_{\text{inc}}(\text{q-elast}) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\alpha \neq 0} (2\nu+1) q_{\alpha}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \frac{\tau_{\alpha}}{1 + \omega^2 \tau_{\alpha}^2}. \quad (5.2.6)$$

5.3. Обсуждение и сравнение с экспериментом

При помощи теории некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах, развитой для модели МРУС, осуществляется взаимно однозначная связь между физической природой различных вкладов в рассеяние и групповыми свойствами симметрии движения молекул (ядерных векторов). Установлено четкое разграничение между источниками вкладов: упругий компонент рассеяния возникает всякий раз, когда ядерный вектор преобразуется в акте движения по тождественному неприводимому представлению. Преобразование ядерных векторов по нетождественным неприводимым представлениям дает вклад в квазиупругое рассеяние. Функция упругого рассеяния не убывает до нуля для больших значений модуля вектора отдачи, как это следует из теории рассеяния, использующей модель диффузионного вращения в качестве модели ЗМД.

В отличие от методов электромагнитной спектроскопии, в спектроскопии нейтронного рассеяния анизотропия интенсивности наблюдаемого сигнала предсказывается для всех точечных групп симметрии молекулярного движения. Степень анизотропии возрастает по мере понижения симметрии. Наименьшая степень анизотропии предсказывается для функций рассеяния на молекулах, точечная симметрия движения которых описывается кубическими группами симметрии. Максимальная анизотропия предсказывается для группы симметрии движения C_2 моноклинной сингонии. Для расчета функции рассеяния на молекулах вязкой жидкости оказываются пригодными выражения (5.2.5) – (5.2.6), полученные для поликристаллов.

Описана методика вычисления явного вида функций рассеяния в монокристаллах для последующего их использования в компьютерных программах. На примере функции упругого рассеяния $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ для группы вращения октаэдра О получен следующий результат:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = \delta(\omega) \left[\frac{1}{4\pi^2} j_0^2(Qb) + \right. \\ \left. + \frac{3}{8\pi} q_0^{(4)} j_4^2(Qb) \left| \sqrt{14} Y_0^{(4)}(\vartheta, \varphi) + \sqrt{5} \left[Y_{-4}^{(4)}(\vartheta, \varphi) + Y_4^{(4)}(\vartheta, \varphi) \right] \right|^2 + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{13}{16\pi} q_0^{(6)} j_6^2(Qb) \left| \sqrt{2} Y_0^{(6)}(\vartheta, \varphi) - \sqrt{7} \left[Y_{-4}^{(6)}(\vartheta, \varphi) + Y_4^{(6)}(\vartheta, \varphi) \right] \right|^2 + \\
& + \frac{17}{384\pi} q_0^{(8)} j_8^2(Qb) \left\{ \left| 3\sqrt{22} Y_0^{(8)}(\vartheta, \varphi) + 2\sqrt{7} \left[Y_{-4}^{(8)}(\vartheta, \varphi) + Y_4^{(8)}(\vartheta, \varphi) \right] + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \sqrt{65} \left[Y_{-8}^{(8)}(\vartheta, \varphi) + Y_8^{(8)}(\vartheta, \varphi) \right] \right|^2 \right\} + \dots \Bigg], \quad (5.3.1)
\end{aligned}$$

где функции $Y_m^{(\nu)}(\vartheta, \varphi)$ – сферические гармоники и $j_\nu^2(Qb)$ – квадраты сферических функций Бесселя 1-го рода, ν – ранг функций.

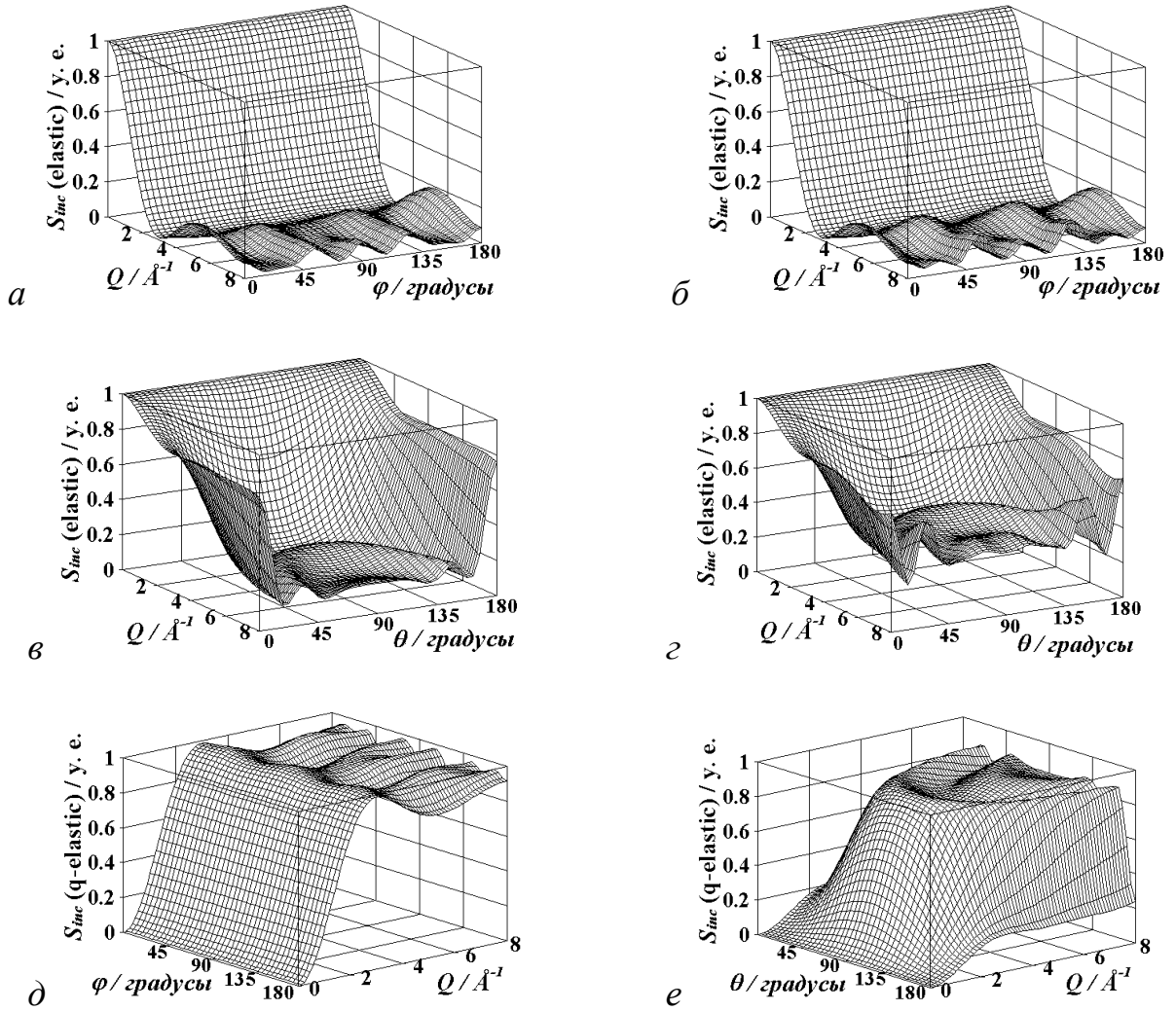


Рис 5.3.1. Угловые зависимости функции упругого ($a - z$) и квазиупругого ($d - e$) некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных монокристаллах для групп точечной симметрии ЗМД: a – октаэдра О, $б, д$ – тетраэдра Т, $в, е$ – группы C_3 и $г$ – группы C_2 . Графики построены по формулам (5.2.3) и (5.2.4) для значений ядерного вектора $b = 1 \text{ Å}$ и волнового вектора отдачи $0 \leq Q \leq 8 \text{ Å}^{-1}$ ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$).

В качестве иллюстрации, развитых теоретических положений, приведены графики теоретических спектров некогерентного рассеяния

нейтронов в монокристаллах и поликристаллах. Они представлены на рисунках 5.3.1 – 5.3.3. Дан сравнительный анализ угловых зависимостей $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ и $S_{\text{inc}}(\text{q-elast})$, изображенных на рисунке 5.3.1, в котором отмечается присутствие более развитой анизотропии рассеяния для групп аксиальной симметрии по сравнению с группами кубической симметрии вращения. Анизотропия рассеяния в случае аксиальных групп симметрии движения существенно отличается от таковой для кубических групп.

Упругое рассеяние имеет максимум для продольной ориентации оси симметрии движения ядерного вектора по отношению к волновому вектору падающих нейтронов. Квазиупругое рассеяние в такой ориентации – минимальное. На рисунке 5.3.2 показаны графики полной функции некогерентного рассеяния нейтронов для двух случаев ЗМД в поликристаллах: График, изображенный на рисунке 5.3.2(а), соответствует модели МРУС и график, изображенный на рисунке 5.3.2(б), соответствует модели МВД.

Зависимости амплитудных значений функции упругого рассеяния, симметризованной по абстрактным группам чистого вращения, от модуля волнового вектора отдачи в поликристаллах показаны на рисунке 5.3.3 (кривые 1 – 6). Получено явное выражение этих зависимостей в удобной для пользователя форме:

$$S_{\text{inc}}(\text{elast}) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \chi_{\alpha E} j_{\nu}^2(Qb) \delta_{\alpha, \alpha=0} \delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} n_{\alpha=0}^{(\nu)} j_{\nu}^2(Qb) \delta(\omega), \quad (5.3.2)$$

где $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$ означает число тождественных неприводимых представлений в приводимом представлении $D^{(\nu)}$. Для абстрактных групп чистого вращения эти числа – целые. Их значения представлены в таблице 5.3.1.

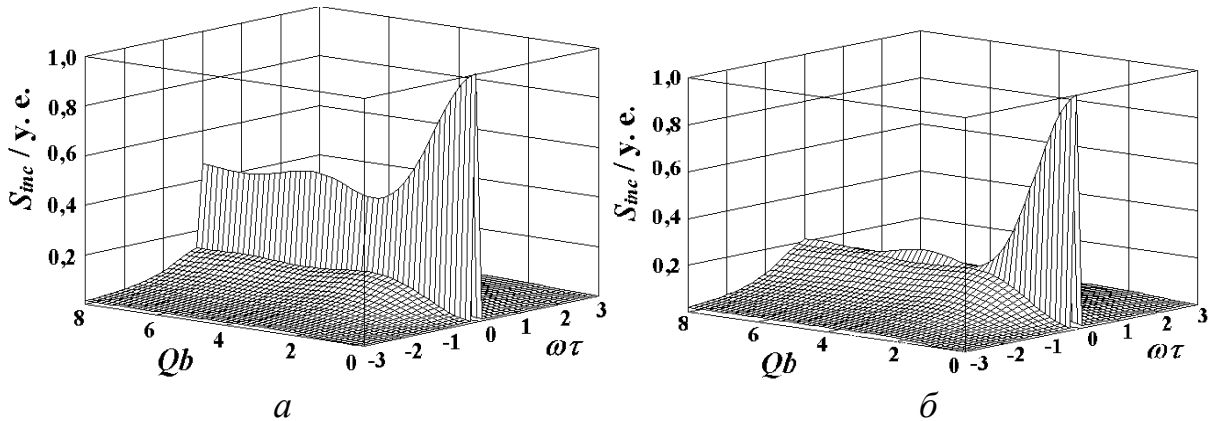


Рис. 5.3.2 Графики функции некогерентного рассеяния нейтронов S_{inc} в молекулярных поликристаллах ($0 \leq Q \leq 8 \cdot b^{-1}$, \AA^{-1}) для точечной группы симметрии ЗМД C_3 (а) и изотропного ЗМД (б). График (а) построен по формулам (5.2.2) – (5.2.4). Масштаб для функций рассеяния – произвольный, Q – модуль волнового вектора отдачи, b – модуль радиус-вектора ядра, ω – энергия рассеяния в частотных единицах, τ – среднее время корреляции движения вектора \mathbf{b} .

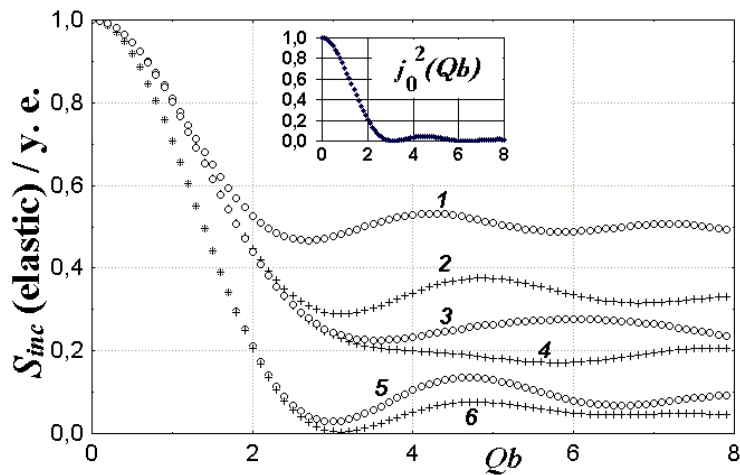


Рис. 5.3.3. Нормированные функции упругого некогерентного рассеяния нейтронов $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ в порошках молекулярных кристаллов, симметризованные по абстрактным точечным группам симметрии: C_2 – кривая 1, C_3 – кривая 2, C_4 – кривая 3, C_6 – кривая 4, T – кривая 5 и O – кривая 6 (модель МРУС). График в окне соответствует функции упругого рассеяния $S_{\text{inc}}(\text{elast})$ для изотропного вращения молекулы (модель МВД).

Таблица 5.3.1. Число тождественных неприводимых представлений $n_{\alpha=0}^{(\nu)}$ ранга $\nu \leq 8$ для некоторых кристаллографических точечных групп симметрии чистого вращения.

ЧИСЛО ТОЖДЕСТВЕННЫХ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ										
$n_{\alpha=0}^{(\nu)}$										
ранга ν для некоторых групп симметрии чистого вращения										
ν		0	1	2	3	4	5	6	7	8
ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ	C_2	1	1	3	3	5	5	7	7	9
	C_3	1	1	1	3	3	3	5	5	5
	C_4	1	1	1	1	3	3	3	3	5
	C_6	1	1	1	1	1	1	3	3	3
	D_2	1	0	2	1	3	2	4	3	5
	D_3	1	1	1	1	2	1	3	2	3
	D_4	1	0	1	0	2	1	2	1	3
	D_6	1	0	1	0	1	0	2	1	2
	T	1	0	0	1	1	0	2	1	1
	O	1	0	0	0	1	0	1	0	1

Экспериментальные исследования молекулярных движений в кристаллах и жидкостях методом некогерентного рассеяния нейтронов проводились неоднократно, например, [8]. Они укладываются в рамки развитых теоретических положений. Отсутствие экспериментального

материала по систематическому исследованию НРН на монокристаллах не позволяет продемонстрировать все возможности теории, как это было сделано в главе 4 для релаксации протонов в хлориде аммония.

В качестве примера приложения новых теоретических положений к описанию спектров некогерентного рассеяния нейтронов дается обновленное обсуждение экспериментальных данных по упругому рассеянию нейтронов в порошке гидросульфата рубидия RbHS .

В ЗАКЛЮЧЕНИИ приводятся основные результаты, научная и практическая значимость исследования.

ПЕРЕЧЕНЬ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Баширов Ф. И., Попов Ю. Л., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Аппаратура для исследования ядерной магнитной релаксации в лабораторной и вращающейся системах координат. // ПТЭ. – 1971. – Т. 5. – С. 137 – 139.

2. Баширов Ф. И., Попов Ю. Л., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Ядерная магнитная релаксация, вызванная случайными переориентациями молекул в кристаллах. // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62. – Вып. 5. – С. 1803 – 1810.

3. Бильданов М. М., Баширов Ф. И., Даутов Р. А. Влияние симметрии молекул на их случайные переориентации в твердых телах. // ФТТ. – 1972 – Т. 14. – С. 621 – 623.

4. Попов Ю. Л., Гайсин Н. К., Баширов Ф. И., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Ориентационная квадрупольная релаксация в ЯМР в кристаллах. // ФТТ. – 1972. – Т. 14. – С. 1396 – 1399.

5. Баширов Ф. И. Ядерная магнитная релаксация и переориентации молекул в кристаллах. Дисс. канд. ф.-м. наук. – Казань: КГУ. – 1972. – 148 с.

6. Христофоров А. В., Баширов Ф. И., Юлдашева Л. К. Влияние пространственной структуры молекулы на внутренние вращения в 2,2,4,4,7,7-гексаметил-2-сила-1,3-диоксепане. // ЖСХ. – 1985. – Т.26. – № 5. – С.180–181.

7. Bashirov F. I. Symmetrized angular autocorrelation functions. // Magnetic resonance and related phenomena. Extended abstracts of XXVIIth Congress AMPERE. – Казань. – 1994. – Т. 1. – Р. 282 – 283.

8. Баширов Ф. И. Симметризованные функции корреляции молекулярных физических величин. // Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещания. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1994. – Ч. 1. – С. 15 – 18.

9. Баширов Ф. И. Ядерная магнитная релаксация в кристаллах с внутренними вращениями. // Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещания. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1994. – Ч. 3. – С. 7 – 10.

10. Баширов Ф. И. Магнитная релаксация квадрупольных ядер в кристаллах с внутренними вращениями. // Физико-химические методы исследования

структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещания. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1994. – Ч. 1. – С. 64 – 67.

11. Bashirov F. I. Dynamic group study of molecule motion in crystals. // Geometrization of Physics 2. Theses of the International Conference. – Kazan: KSU. – 1995. – P.3.

12. Bashirov F. I. Detection of a spontaneous breakdown of symmetry by NMR-relaxation of protons in NH_4Cl . // Geometrization of Physics 2. Theses of the International Conference. – Kazan: KSU. – 1995. – P. 4.

13. Bashirov F. I. The quantitative testing of the motion model for the trigonal symmetry atomic groups by NMR-relaxation. // Geometrization of Physics 2. Theses of the International Conference. – Kazan: KSU. – 1995. – P. 5.

14. Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Форма линии релеевского и комбинационного рассеяния света симметричными молекулами в кристаллах. // Структура и молекулярная динамика полимерных систем. Материалы Всероссийского семинара. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1995. – Ч. 2. – С. 12 – 14.

15. Баширов Ф. И. Автокорреляционные функции сферических тензоров 2 ранга, симметризованные по точечным группам. // Структура и молекулярная динамика полимерных систем. Материалы Всероссийского семинара. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1995. – Ч. 2. – С. 15 – 18.

16. Bashirov F. I. Molecular hindered motion in crystals. // Geometrization of Physics 2. Proceedings of the International Conference. – Kazan: KSU. – 1995. – P. 49 – 57.

17. Bashirov F. I. Proton spin-lattice relaxation in monocrystalline ammonium chloride. // J. Magn. Res. A. – 1996. – V. 222. – P. 1 – 8.

18. Баширов Ф. И. Автокорреляционные функции сферических тензоров 1 ранга, симметризованные по кристаллографическим точечным группам. // Структура и динамика молекулярных систем. Материалы 3 Всероссийской конференции. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1996. – Ч. 4. – С. 39 – 43.

19. Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Теория частотной зависимости диэлектрической проницаемости в молекулярных кристаллах. // Структура и динамика молекулярных систем. Материалы 3 Всероссийской конференции. – Йошкар-Ола: Мар. ПТИ. – 1996. – Ч. 4. – С. 43 – 47.

20. Bashirov I. F., Bashirov F. I., and Gaisin N. K. The line shape of light scattering in molecular crystals. // Proceedings of 15th International Conference on Raman Spectroscopy, XV-ICORS. – Pittsburgh, USA: John Willey & Sons. – 1996. – P. 292 – 293.

21. Bashirov I. F., Bashirov F. I., and Gaisin N. K. Orientational autocorrelation functions of second rank spherical tensors in crystals. // Proceedings of 15th International Conference on Raman Spectroscopy, XV-ICORS. – Pittsburgh, USA: John Willey & Sons. – 1996. – P. 232 – 233.

22. Bashirov F. I. Angular autocorrelation functions in molecular crystals: application to NMR-relaxation and Raman spectra. // Mol. Phys. – 1997 – V. 91. – №. 2. – P. 281 – 300.

23. Bashirov F. I. NMR-relaxation as quantitative probe of motion model and site symmetry in condensed media. // Abstracts of 7th Chianti workshop on magnetic resonance "Nuclear and electron relaxation" – San Miniato (Pisa), Italy. – May 25 – 31, 1997. – P. 8.

24. Bashirov F. I. Spontaneous breakdown of site symmetry in NH_4Cl . // Abstracts of 7th Chianti workshop on magnetic resonance "Nuclear and electron relaxation" – San Miniato (Pisa), Italy. – May 25 – 31, 1997. – P. 9.

25. Bashirov F. I. 2nd rank orientation ACF in molecular crystal. // Abstracts of 7th Chianti workshop on magnetic resonance "Nuclear and electron relaxation" – San Miniato (Pisa), Italy. – May 25 – 31, 1997. – P. 10.

26. Bashirov F. I. Spontaneous breakdown of symmetry in molecular crystals. // Abstracts of 7th international seminar on ferroelastic physics. – Kazan: KSU. – 1997. – P. 06-9.

27. Bashirov F. I. Dynamical symmetry in molecular physics. // Abstract book of the International Conference "Geometrization of Physics III". – Kazan: KSU. – 1997. – P. 12.

28. Bashirov F. I., Auchadeev F. L., and Gaisin N. K. Theory of dielectric losses in minerals at low frequencies. // Тезисы докладов Международной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". – Казань: КГУ. – 1997. – С. 121 – 122.

29. Bashirov F. I., Auchadeev F. L., and Gaisin N. K. Line shape of molecular spectra in minerals with hindered internal motion. // Тезисы докладов Международной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". – Казань: КГУ. – 1997. – С. 145 – 146.

30. Баширов Ф. И. Динамическая симметрия заторможенных движений молекул в кристаллах. // Тезисы докладов Международной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". – Казань: КГУ. – 1997. – С. 191 – 192.

31. Баширов Ф. И., Аухадеев Ф. Л., Гайсин Н. К. Влияние заторможенных молекулярных движений на спектры кристаллов. // Сборник докладов международной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". – 1997. – Казань: КГУ. – С. 107 – 117.

32. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Shape of molecular infrared absorption and raman scattering lines as probe of hindered molecular motion and site symmetry in crystals. // J. Ram. Spectroscopy. – V. 29. – 1998. – P. 131 – 142.

33. Bashirov F. I. NMR-relaxation as quantitative probe of hindered motion and site symmetry in molecular crystals. // Extended abstracts of 29th AMPERE – 13th ISMAR, International conference on magnetic resonance and related phenomena, Technische Universitat, Berlin, Germany. – 2 – 7 August, 1998. – Suppl. 1.

34. Bashirov F. I. Dielectric properties induced by hindered molecular motion in crystals and liquids. // Eur. Phys. J. AP. – 1999. – V. 8. – P. 99 – 104.

35. Bashirov F. I. and Barry M. F. First rank angular autocorrelation functions symmetrized on crystallographic dynamical point groups. // Revue des sciences, Série: Mathématique – Physique. – République de Guinée, Conakry: Université de Conakry. – 1er Semestre 1999. – № 1. – P. 66 – 69.

36. Bashirov F. I., N'Diaye A. B., Camara M. S., Kaba S., Baldé A. S. et Soumah S. Effet du mouvement freiné des molécules sur la permittivité diélectrique des solides et liquides. // Polytek. – Conakry, République de Guinée: Université de Conakry. – 1999. – V. 1. – № 1. – P. 9 – 12.

37. Bashirov F. I. Molecular dynamics and phase transition in crystalline ammonium chloride. // Extended abstracts of the specialized international Colloque AMPERE. – Vilnius, Lithuania. – September, 18–23, 1999. – P. 26.

38. Bashirov F. I. and N. K. Gaisin. Molecular dynamics and phase transitions in condensed matter studied by dielectric and infrared spectroscopy techniques. // Extended abstracts of the specialized international Colloque AMPERE. – Vilnius, Lithuania. – September, 18–23, 1999. – P. 27–29.

39. Bashirov F. I. Hindered molecular motion and site symmetry in condensed matter: a united description. // Extended abstracts of the Specialized international colloque AMPERE. – Vilnius, Lithuania. – September, 18 – 23, 1999. – P. 30–31.

40. Bashirov F. I. Spectroscopy of the hindered molecular motion in condensed molecular media. // Asian Journal of Spectroscopy. – 2000. – V. 4. – P. 97 – 117.

41. Bashirov F. I., Gaisin N. K., and N'Diaye A. B. Dynamical symmetry effects in spectral line shape induced by condensed state hindered molecular motion. // Proceedings of the XVIIth international conference on Raman spectroscopy, 17th ICORS, Peking University, Beijing, China, – August 20 – 25, 2000. – P. 68 – 69.

42. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Dielectric and infrared study of lattice dynamics in molecular crystals and liquids. // Abstract book of the 9th international seminar on ferroelastics physics. – Voronezh: Voronezh State Technical University. – September, 11 – 14, 2000. – P. 92.

43. Bashirov F. I., Barry M. F., N'Diaye A. B. Fonctions angulaires d'autocorrelation des tenseurs sphériques de deuxième rang adaptées aux cristaux moléculaires. // Revue des sciences. Série: Mathématique – Physique. – République de Guinée, Conakry : Université de Conakry. – 2000. – № 3. – P. 36–40.

44. Bashirov F. I. and Gaisin N. K. Incoherent neutron scattering law in molecular solids and liquids. // Abstract book of the 3rd International Seminar on Ferroelastics Physics. – Voronezh: Voronezh State Technical University. – September, 11 – 14, 2000. – P. 90.

45. N'Diaye A. B. and Bashirov F. I. Diffusion incohérente des neutrons par les molécules. // Polytek 2. – République de Guinée, Conakry: Université de Conakry. – 2000. – V. 2. – №1. – P. 59 – 61.

46. Bashirov F. I. Angular auto-correlation functions in molecular crystals and liquids: application to incoherent neutron scattering law. // Mol. Phys. – 2001. – V. 99. – P. 25 – 32.

47. Баширов Ф. И. Спонтанное нарушение симметрии в молекулярных кристаллах. // Кристаллография. – 2001. – Т. 46. – № 3. – С. 494 – 499.

48. Bashirov F. I. and N'Diaye A. B. Symmetry properties of incoherent neutron scattering functions in molecular crystals. // Геометризация физики 5. Тезисы докладов международной конференции. – Казань: КГУ. – 2001. – С. 7.

49.Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Функция некогерентного рассеяния нейтронов в молекулярных кристаллах и жидкостях. // Химическая физика. – 2002. – Т. 21. – № 3. – С. 32 – 40.

50.Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Форма линии некогерентного рассеяния нейтронов в кристаллах, обусловленная молекулярным движением. // Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем". Сборник тезисов. Уфа: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН. – 2002. – С. 17.

51.Баширов Ф. И., Гайсин Н. К. Форма линии некогерентного рассеяния нейтронов в кристаллах, обусловленная молекулярным движением. // Структура и динамика молекулярных систем. Материалы Всероссийской конференции. – Уфа: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН. – 2002. – С. 56 – 59.

52.Ferid Bashirov. NMR-Relaxation in Molecular Crystals. New Approach of Simulating the Hindered Molecular Motion. // Book of Abstracts. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. International Symposium and Summer School in Saint Petersburg. 12-16 July, 2004, S-Pb – P. 13.

53.Bashirov F. I. Incoherent Neutron Scattering Function in Molecular Crystals and Liquids. // Abstracts of 7th International Conference on Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS-2004). 1-4 September, 2004. Arcachon, France. – PS II.1.

54.Bashirov F. I. United approach to studying the hindered molecular motion in liquids and solids by dielectric and infrared spectroscopy techniques. // Abstracts of the 3rd International Conference on Physics of liquid matter: modern problems (PLM MP-2005) May 27-31, 2005. Kyiv, Ukraine. – P. 68.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – М.: Изд. АН СССР. – 1959. – Собр. избр. трудов. – Т. 3. – 460 с.
2. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука. – 1971. – 207 с.
3. Дебай П. Полярные молекулы. – М.–Л.: ГНТИ. – 1934. – 231 с.
4. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. – М.: Наука. – 1972. – 672 с. (1е изд. М.: Физматгиз. – 1961. – 368 с.).
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ. – 1963. – 551 с.
6. Андерсон А. Применение спектров комбинационного рассеяния. – М.: Мир. – 1977. – 586 с.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука. – 1978. – 792 с.
8. Лавси С., Шпрингер Т. Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов. – М.: Мир. – 1980. – 491 с.
9. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. – М.: Высшая школа. – 1987. – 368 с.

10. Баширов Ф. И., Попов Ю. Л., Сайкин К. С., Даутов Р. А. Ядерная магнитная релаксация, вызванная случайными переориентациями молекул в кристаллах. // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62. – Вып. 5. – С. 1803–1810.
11. Най Дж. Физические свойства кристаллов. – М.: Мир. – 1967. – 385 с.
12. Вигнер Е. П. Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории спектров. – М.: ИЛ. – 1961. – 423 с.
13. Вигнер Е. П. Симметрия и законы сохранения. // УФН. – 1964. – Т. 83. – С. 729–739.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. – М.: ФМГ. – 1963. – 703 с.
15. Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике. – М.: Наука. – 1967. – 234 с.
16. O'Reilly D. E., Tsang T. Deuteron magnetic resonance and proton relaxation times in ferroelectric ammonium sulfate. // J. Chem. Phys. – 1967 – V. 46. – №. 4. – P. 1291–1300.
17. Kodama T. Proton spin-lattice relaxation and order – disorder transition in ammonium chloride. // J. Magn. Res. – 1972. – V. 7. – P. 137–160.
18. Mehring M., Raber H. Nonexponential spin–lattice relaxation and its orientation dependence in a three–spin system. // J. Chem. Phys. – 1973. V. 59. – №. 3. – P. 1116–1120.
19. Tang J., Sterna L., Pines A. Anisotropic spin-lattice relaxation of deuterated hexamethylbenzene. // J. Magn. Res. – 1980. – V. 41. – P. 389–394.
20. Валиев К.А., Эскин Л.Д. О вращательной диффузии молекул и рассеянии света в жидкостях. 1. Сферические молекулы. // Оптика и спектроскопия. – 1962. – Т. 12. – Вып. 6. – С. 758–764.
21. Валиев К. А., Иванов Е. Н. Вращательное броуновское движение. // УФН. – 1973. – Т. 109. – №. 1. – С. 31–64.
22. Иванов Е. Н. Теория вращательного броуновского движения. // ЖЭТФ. – 1963. – Т. 45. – С. 1509–1517.
23. Rigny P. Réorientations dans les cristaux moléculaires et fonctions de corrélation. // Physica. – 1972. – V. 59. – P. 707–721.
24. Ivanov E. N. Rotational displacements in crystals. // J. Stat. Phys. – 1973. – V. 8 – №. 2 – P. 177 – 181.
25. Иванов Е. Н. Теория ядерной спин-решеточной релаксации в молекулярных кристаллах. // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – С. 851 – 858.
26. Bée M. Rotational diffusion in a three-dimensional potential: calculation of correlation functions for incoherent neutron scattering law. // Mol. Phys. – 1982. – V. 47. – P. 83–96.
27. Tomita K. States of solid methane as inferred from nuclear magnetic resonance. // Phys. Rev. – 1953. – V. 89. – №. 2 – P. 429–438.
28. Hornig D. F. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. // J. Chem. Phys. – 1948. – V. 16. – №. 11. – P. 1063–1076.